

Sterically hindered phenols for stabilizing polymers, oils and lubricants

Publication number: DE19747644

Publication date: 1999-05-06

Inventor: BOEHME FRANK DR. (DE); LUSTON JOZEF DR. (CZ)


Applicant: INST POLYMERFORSCHUNG DRESDEN (DE)

Classification:

- international: C07C235/34; C07C235/48; C07D263/14; C08K5/20;
C08K5/3432; C07C235/00; C07D263/00; C08K5/00;
(IPC1-7): C07C235/42; C07D263/10; C07D265/08;
C08K5/13

- European: C07C235/34; C07C235/48; C07D263/14; C08K5/20;
C08K5/3432

Also published as:

 SK281425B (B6)

Application number: DE19971047644 19971029

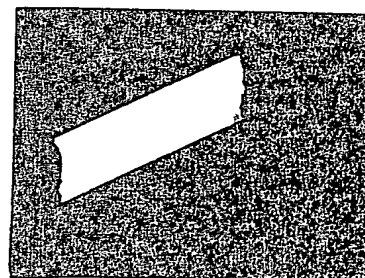
Priority number(s): DE19971047644 19971029

[Report a data error here](#)

Abstract of DE19747644

Sterically hindered phenols of high molecular weight having specified formula are new. Sterically hindered phenols with high molecular weight of formula (I) or a biaryl compound of formula (II) are new.: R1 and R2 = 1-8 C hydrocarbyl; X = 1-2 C hydrocarbyl; Y = 2-3 C hydrocarbyl; Z = OOC, NH, S, O or NHOC; Q = mono- or polyvalent radical consisting of 1-20 C hydrocarbyl, or mono- or polyvalent radical consisting of 1-20 C hydrocarbyl, or mono- or polyvalent aromatic radical consisting of 6-20 C hydrocarbyl, or mono- or polyvalent heteroaromatic radical consisting of 3-20 C hydrocarbyl, or mono- or polyvalent aralkyl radical consisting of 6-20 C hydrocarbyl; A = methylene, isopropylidene, S, SO, SO2, O, C(O), OC(O)O or C(O)O; and n = 1-4. An Independent claim is included for the preparation of the phenols comprising reacting a compound of formula (III): with a compound of formula: (HZ)nQ (IV) R1 and R2 = monovalent 1-8 C hydrocarbyl; X = 1-2 C hydrocarbyl; Q and n = as above.

Data supplied from the esp@cenet database. - Worldwide





19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 197 47 644 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
C 07 C 235/42
C 07 D 263/10
C 07 D 265/08
C 08 K 5/13

21 Aktenzeichen: 197 47 644.9
22 Anmeldetag: 29. 10. 97
43 Offenlegungstag: 6. 5. 99

DE 197 47 644 A 1

71 Anmelder:
Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 01069
Dresden, DE

74 Vertreter:
Rauschenbach, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 01189
Dresden

72 Erfinder:
Böhme, Frank, Dr., 01705 Pesterwitz, DE; Luston,
Jozef, Dr., Bratislava, CZ

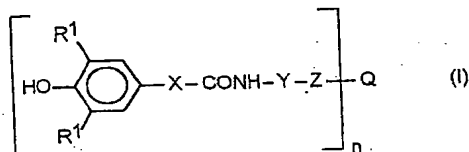
56 Entgegenhaltungen:
DE 37 02 755 A1
DE 35.21.558 A1
US 40 66 610
US 39 92 434
EP 04 07 200 A1
EP 04 04 039 A1
Chem. Abstr. 90:205209e (1979);
Chem. Abstr. 87:152950u (1977);

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

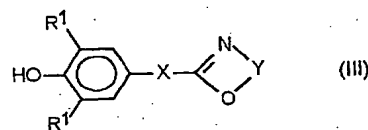
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Sterisch gehinderte Phenole mit höherem Molekulargewicht und Verfahren zu ihrer Herstellung

57 Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft sterisch gehinderte Phenole mit höherem Molekulargewicht und ihre Herstellung, welche zur thermischen Stabilisierung verschiedener Polymere eingesetzt werden können.
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, sterisch gehinderte Phenole anzugeben, die thermisch und/oder thermooxidativ stabilisierend auf ein Polymer wirken.
Gelöst wird die Aufgabe durch sterisch gehinderte Phenole mit höherem Molekulargewicht der allgemeinen Struktur nach Formel (I):



Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung von nach Anspruch 1, bei dem eine Verbindung nach Formel (III)



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (IV) zur Reaktion gebracht wird.

DE 197 47 644 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft sterisch gehinderte Phenole mit höherem Molekulargewicht und ihre Herstellung, welche zur thermischen Stabilisierung verschiedener Polymere eingesetzt werden können.

Es ist bekannt, daß sterisch gehinderte Phenole eine sehr gute Wirkung bezüglich des thermischen und thermooxidativen Abbaus verschiedener Polymere zeigen (J. Pospíšil, Antioxidanty, Academia Prag, 1968). Sie inhibieren radikalische Prozesse in Polymeren und verlängern dadurch deren Lebensdauer. Es ist ebenfalls gut bekannt, daß niedermolekulare Additive häufig durch Verdampfen, Sublimation und Extraktion aus dem Polymer entweichen (J. Luston, Polymer Stabilization - 2, Ed. G. Scott, Applied science Publishers, London 1980, Chap. 5; N. C. Billingham, P. D. Calvert, Polymer Stabilization - 3, Ed. G. Scott, Applied Science Publishers, London 1980, Chap. 5; N. C. Billingham, Organic Materials, Vol. 2, Eds J. Pospíšil, P. P. Klemchuk, CRC Press, Boca Raton, 1990, p. 249). Durch den physikalischen Verlust der Additive verringert sich die Lebensdauer der Polymere. Aus diesem Grund werden Stabilisatoren mit hohem Molekulargewicht oder Stabilisatoren, die direkt an die Polymerkette angebunden sind, hergestellt und in Polymersystemen angewendet (J. A. Kuczkowski, J. G. Gillick, Rubber Chem. Technol. 57, 621 (1984); J. Pospíšil Organic Materials, Vol. 1, Eds J. Pospíšil, P. P. Klemchuk, CRC Press, Boca Raton, 1990, p. 193; J. Pospíšil, Polymer Science 101 Springer Verlag, Berlin 1991, p. 65). Ein anderer Vorteil von Stabilisatoren mit hohem Molekulargewicht besteht darin, daß ihre Toxizität gewöhnlich viel geringer als die von niedermolekularen Stabilisatoren ist. Das ist auf ihre geringere Löslichkeit in normalen Lösungsmitteln, einschließlich Wasser, zurückzuführen.

In jüngster Zeit sind auch Verfahren bekannt geworden, welche die Synthese polymerer bzw. reaktiver Antioxidantien betreffen (D. Munteanu, C. Csunderlik, I. Tincul, J. Thermal Anal. 37, 411 (1991); D. Munteanu, C. Csunderlik, Polym. Degrad. Stabil. 34, 295 (1991); J. M. Herdan, M. Staň, M. Giurginca, Polym. Degrad. Stabil. 50, 59 (1995); M. A. Tlenkopatchiev, E. Miranda, R. Gabino, T. Ogawa, Polym. Bull. 35, 547 (1995)).

Die Chemie der 2-Oxazoline liefert eine große Anzahl möglicher Reaktionen (W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepppers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier, H. Hellmann, Angew. Chem. Int. Ed., 5, 875 (1966); J. A. Frump, Chem. Rev. 71, 483 (1971); A. I. Meyers, E. D. Mihelich, Angew. Chem. Int. Ed., 15, 270 (1976); M. Reuman, A. I. Meyers, Tetrahedron, 41, 837 (1985); T. G. Gant, A. I. Meyers, Tetrahedron, 50, 2297 (1994); S. Kobayashi, T. Saegusa, Ring Opening Polymerization Vol. 2, Eds.; K. J. Ivin, T. Saegusa, Applied Science, London, 1984, p. 761; S. Kobayashi, Prog. Polym. Sci., 15, 751 (1990); K. Aoi, M. Okada, Prog. Polym. Sci., 21, 151 (1996)) welche potentiell für die Polymersynthese und -modifizierung geeignet sind. Inata und Matsumura z. B. verwendeten verschiedene bis 2-Oxazoline um das Molekulargewicht carboxylgruppenterminierter Polyethylenterephthalate zu erhöhen (M. Inata and S. Matsumura, J. Appl. Polym. Sci. 30, 3325 (1985); H. Inata and S. Matsumura, J. Appl. Polym. Sci. 32, 5193 (1986); H. Inata and S. Matsumura, J. Appl. Polym. Sci. 32, 4581 (1986); H. Inata and S. Matsumura, J. Appl. Polym. Sci. 33, 3069 (1987)). Ähnliche Ergebnisse werden von Loontjens et al., Sano and Böhme et al. beschrieben (T. Loontjens, W. Belt, D. Stanssens, P. Weerts, Polym. Bull. 30, 13 (1993); Y. Sano, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 27, 2749 (1989); F. Böhme, D. Leistner, A. Baier, Angew. Makromol. Chem.,

224, 167 (1995); A. Baier, F. Böhme, R. Vogel, H. Martin, D. Leistner, Angew. Makromol. Chem. 228, 117 (1995)).

Baker und Saleem (Polymer 28, 2057 (1987)) verwendeten Oxazolingruppen enthaltende Polystyrene für die Vernetzung mit carboxylfunktionalisierten Polyethylenen.

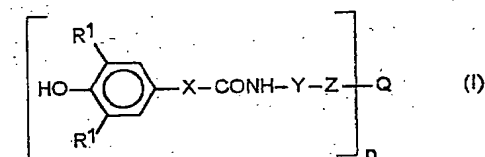
Verbindungen, welche sterisch gehinderte Phenole als auch 2-Oxazolin-Strukturen enthalten, wurden bereits von Zestermann und Hussar (US 4,205,176; US 4,288,361) beschrieben. Die Autoren synthetisierten eine Reihe von Verbindungen über die Reaktion säurefunktionalisierter sterisch gehinderter Phenole mit Aminoalkoholen, indem sie das Gemisch in einem inerten Lösungsmittel unter azeotroper Entfernung des Reaktionswassers reagieren ließen. Die Autoren verwiesen auf die exzellente Wirksamkeit der hergestellten Verbindungen bei der thermischen Verarbeitung von Polyolefinen, Alkydharzen, Wachsen, Mineral- und pflanzlichen Ölen, Naturgummi, Polyamiden, schlagzähem Polystyren, ABS-Terpolymeren und Polyurethanen.

All diese Verbindungen waren mindestens durch einen Rest in der 4-Stellung des Oxazolinringes substituiert, wodurch die Zahl der wirksamen sterisch gehinderten Phenolgruppen im Molekül erhöht werden konnten. Andererseits konnte dadurch das Molekulargewicht erhöht und damit die Flüchtigkeit der Verbindungen herabgesetzt werden.

Die Substitution in 4-Stellung des Oxazolinringes verringert jedoch die Möglichkeiten, weiterer Reaktionen über die Ringöffnung des Oxazolinringes durchzuführen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, sterisch gehinderte Phenole mit höherem Molekulargewicht anzugeben, die thermisch und/oder thermooxidativ stabilisierend auf ein Polymer wirken und in geringerem Maße aus dieser stabilisierten Verbindung entweichen.

Die erfindungsgemäßen sterisch gehinderten Phenole mit höherem Molekulargewicht weisen die allgemeine Struktur nach Formel (I) auf,

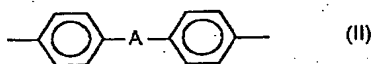


wobei R¹ und R² gleiche oder unterschiedliche monovalente Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, X eine einfache chemische Bindung oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen,

Y eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen,

Z eine -OOC-, -NH-, -S-, -O- oder -NHOC-Gruppe,

Q ein mono- oder polyvalentes Radikal, bestehend aus einer aliphatischen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder ein mono- oder polyvalentes Radikal bestehend aus einer aliphatischen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und mindestens einem der Heteroatome S, O, P oder N, oder ein mono- oder polyvalentes nichtsubstituiertes oder substituiertes aromatisches Radikal, bestehend aus 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder ein mono- oder polyvalentes nichtsubstituiertes oder substituiertes heteroaromatisches Radikal, bestehend aus 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder ein mono- oder polyvalentes nichtsubstituiertes oder substituiertes Aralkylradikal, bestehend aus 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine Biarylverbindung der allgemeinen Formel (II),

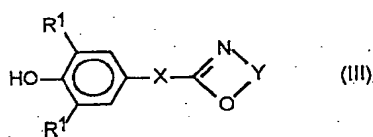


wobei A entweder eine chemische Bindung, eine Methylen-, Isopropyliden-, Isobutyliden-, -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -C(O)-, -OC(O)O- oder -C(O)O-Gruppe repräsentiert, und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

In der Verbindung der Formel (I) sind R¹ und R² bevorzugt tertiäre Butylgruppen und X ist vorzugsweise eine chemische Bindung oder eine Kohlenwasserstoffkette mit zwei Kohlenstoffatomen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen entsprechend der Formel (I) werden erfindungsgemäß mittels an sich bekannter Verfahrensschritte, die in neuer Art und Weise miteinander kombiniert werden, hergestellt.

Bei dieser erfindungsgemäßen Herstellungsmethode wird eine Verbindung nach Formel (III) mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (IV)



zur Reaktion gebracht, vorzugsweise in Schmelze oder in Lösung eines oder mehrerer hochsiedender Lösungsmittel, wobei in der Verbindung nach Formel (III) R¹ und R² gleiche oder unterschiedliche monovalente Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

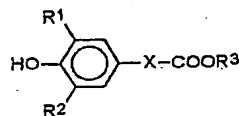
X eine einfache chemische Bindung oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen,

Y eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, und in der Verbindung (IV)

Z eine -OOC-, -NH-, -S-, -O- oder -NHOC-Gruppe,

Q ist ein mono- oder polyvalentes Radikal, bestehend aus einer aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten, linear oder verzweigten Kohlenstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder ein mono- oder polyvalentes Radikal, bestehend aus einer aliphatischen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und mindestens eins der Heteroatome S, O, P oder N, oder ein mono- oder polyvalentes nichtsubstituiertes oder substituiertes aromatisches Radikal, bestehend aus 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder ein mono- oder polyvalentes nichtsubstituiertes oder substituiertes heteroaromatisches Radikal, bestehend aus 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder ein mono- oder polyvalentes nichtsubstituiertes oder substituiertes Arylradikal, bestehend aus 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine Biarylverbindung der allgemeinen Formel (II), wobei A eine chemische Bindung, eine Methylen-, eine Isopropyliden-, eine Isobutyliden-, eine -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -C(O)-, -OC(O)O- oder -C(O)O-Gruppe repräsentiert, und n eine gerade Zahl von 1 bis 4 ist.

Die Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel (III) erfolgt, indem eine Verbindung der allgemeinen Formel (V)



bei der R¹ und R² gleiche oder unterschiedliche monovalente Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

X eine einfache chemische Bindung oder eine gesättigte oder eine ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, und

R³ eine Methyl- oder Ethylgruppe ist,

mit einem Überschuß Aminoalkohol bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C zur Reaktion gebracht wird, bis die theoretische Menge an Alkohol entstanden ist, danach der Überschuß an Aminoalkohol entfernt wird und das entstandene Zwischenprodukt mit einem Überschuß an Thionylchlorid unter Kühlung am Eisbad in Gegenwart eines Lösungsmittels während 6–24 h umgesetzt wird und anschließend das Lösungsmittel und der Überschuß an Thionylchlorid unter Vakuum abdestilliert werden, das resultierende Produkt in Ethanol gelöst und dann in Wasser ausgefällt wird, nach dem Trocknen das Produkt in einer methanolischen Kaliumhydroxidlösung unter 2stündigem Rückfluß gekocht wird und die erhaltene Mischung in Wasser ausgefällt, abgetrennt und unter Vakuum getrocknet wird.

Die erfindungsgemäße Herstellung der Verbindung nach Formel (I) durch Reaktion in Schmelze erfolgt, indem eine Verbindung nach Formel (III) und eine Verbindung nach Formel (IV) als Reaktionskomponenten in einen Temperaturbereich gebracht werden, der oberhalb des Schmelzpunktes von mindestens einer der Reaktionskomponenten liegt, vorzugsweise im Temperaturbereich zwischen 100 und 260°C, noch bevorzugter im Temperaturbereich zwischen 120 und 200°C, in inerter Atmosphäre während einer Zeit von 1 Minute bis 6 Stunden, vorzugsweise während einer Zeit von 3 Minuten bis 1 Stunde je nach Reaktionstemperatur, Schmelzpunkt der reagierenden Komponenten und chemischer Struktur der Z-Gruppe. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung wird das entstandene Produkt pulverisiert und bei Bedarf aus niedrigen Alkoholen, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Rekristallisation gereinigt.

Die erfindungsgemäße Herstellung der Verbindung nach Formel (I) durch Reaktion in Lösung erfolgt, indem eine Verbindung nach Formel (III) und eine Verbindung nach Formel (IV) als Reaktionskomponenten in einem hochsiedenden Lösungsmittel gemischt, aufgeheizt und in inerter Atmosphäre bei höheren Temperaturen umgesetzt werden. Lösungsmittel für die Reaktion sind aromatische und aprotische hochsiedende Lösungsmittel – bevorzugt Toluol, Xylene, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-methylpyrrolidon, halogenierte aromatische Lösungsmittel etc. Die Reaktion in Lösung wird im Temperaturbereich zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise zwischen 140 und 200°C durchgeführt, wobei die Reaktionszeit zwischen 1 und 12 Stunden, vorzugsweise zwischen 2 und 6 Stunden je nach Reaktionstemperatur, Siedepunkt des Lösungsmittels, Polarität des Lösungsmittels und der chemischen Struktur der Z-Gruppe, beträgt. Das Reaktionsprodukt wird isoliert, indem es durch Temperaturemniedrigung auf Zimmertemperatur ausgefällt oder indem es nach Verdampfen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck rekristallisiert wird. Für die Rekristallisation werden niedrige Alkohole, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe etc. verwendet.

Durch die erfindungsgemäße Lösung sind sterisch gehin-

derte Phenole mit einem höheren Molekulargewicht herstellbar, die in der Lage sind, verschiedene Polymermaterialien, Schmiermittel, Öle etc. thermisch und thermooxidativ zu stabilisieren und aufgrund des höheren Molekulargewichtes weniger dazu neigen, aus dem zu stabilisierenden Material zu entweichen.

Im weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Benzoessäure (0,0005 mol) und 1-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2-(2-oxazolin-2-yl)ethan (0,0005 mol) wurden gemeinsam unter Argonatmosphäre gemischt und die Reaktionsmischung innerhalb von 4 Stunden in einem Ölbad auf 160°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der glasartige Feststoff in Ethanol (1 ml) gelöst und in Wasser (50 ml) ausgefällt. Das ausgefällte Produkt wurde mit Wasser gewaschen und im Vakuumofen getrocknet. Ein weißer Feststoff mit m.p. = 125–127°C wurde erhalten (0,20 g). Die Struktur des Produktes, die der allgemeinen Struktur (I) entsprach, konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

Die so erfindungsgemäß hergestellte erfindungsgemäße Verbindung schützt Polymere gegen thermooxidativen Abbau und entweicht auch bei höheren Temperaturen nicht aus dem zu stabilisierenden Polymer.

Beispiel 2

Die Vorgehensweise war die gleiche wie im Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß der erhaltene Feststoff aus Toluol rekristallisiert wurde. Weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 127 bis 129°C wurden erhalten (0,17 g).

Die so erfindungsgemäß hergestellte erfindungsgemäße Verbindung schützt Polymere gegen thermooxidativen Abbau und entweicht auch bei höheren Temperaturen nicht aus dem zu stabilisierenden Polymer.

Beispiel 3

1-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2-(2-oxazolin-2-yl)ethan (0,0005 mol) und 3-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)propionsäure (0,0005 mol) wurden unter Argonatmosphäre bei 160°C für 2 Stunden erhitzt. Der glasartige Feststoff, welcher nach dem Abkühlen erhalten wurde, wurde aus Ethanol (2 ml) umkristallisiert. Gelbliche Kristalle mit einem m.p. = 155 bis 159°C wurden erhalten (0,29 g). Die Struktur des Produktes, die der allgemeinen Struktur (I) entsprach, konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

Die so erfindungsgemäß hergestellte erfindungsgemäße Verbindung schützt Polymere gegen thermooxidativen Abbau und entweicht auch bei höheren Temperaturen nicht aus dem zu stabilisierenden Polymer.

Beispiel 4

Terephthalsäure (0,00025 mol) und 1-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2-(2-oxazolin-2-yl)ethan (0,0005 mol) wurden unter Argonatmosphäre über 2 Stunden auf 180°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das erhaltene Produkt aus Ethanol (5 ml) umkristallisiert. Ein schwachgelbes Pulver (0,19 g) mit einem Schmelzpunkt von 184 bis 186°C wurde isoliert. Ein weiteres Schmelzen wurde zwischen 290 und 296°C beobachtet.

Die so erfindungsgemäß hergestellte erfindungsgemäße Verbindung schützt Polymere gegen thermooxidativen Abbau und entweicht auch bei höheren Temperaturen nicht aus

dem zu stabilisierenden Polymer.

Beispiel 5

Stearinsäure (0,0005 mol) und 1-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2-(2-oxazolin-2-yl)ethan (0,0005 mol) wurde 8 Stunden unter Argonatmosphäre bei 130°C erhitzt. Der nach dem Abkühlen erhaltene bräunlich glasartige Feststoff wurde in Ethanol (1 ml) gelöst. Von der opalisierenden braungrünen Lösung wurde ein gelblicher Feststoff erhalten (0,18 g).

Die so erfindungsgemäß hergestellte erfindungsgemäße Verbindung schützt Polymere gegen thermooxidativen Abbau und entweicht auch bei höheren Temperaturen nicht aus dem zu stabilisierenden Polymer.

Beispiel 6

2-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2-oxazolin (0,0006 mol) und p-Chlorbenzenthiole (0,0006 mol) wurden unter Argonatmosphäre für 1 h bei 160°C erhitzt. Nach 5 min konnten mittels HPLC keine freien Reaktanten mehr in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Nach dem Abkühlen wurde ein Feststoff isoliert, der aus Ethanol (3 ml) in weiße Nadeln (0,20 g) mit einem m.p. = 205–206°C kristallisierte.

Die so erfindungsgemäß hergestellte erfindungsgemäße Verbindung schützt Polymere gegen thermooxidativen Abbau und entweicht auch bei höheren Temperaturen nicht aus dem zu stabilisierenden Polymer.

Beispiel 7

2-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2-oxazolin (0,0006 mol) und Benzoessäure (0,0006 mol) wurden unter Argon für 1 h bei 160°C erhitzt. Das glasartige Reaktionsprodukt wurde aus Ethanol (1 ml) umkristallisiert. Die erhaltenen gelblichen Kristalle (0,22 g) hatten einen m.p. = 94–95°C.

Die so erfindungsgemäß hergestellte erfindungsgemäße Verbindung schützt Polymere gegen thermooxidativen Abbau und entweicht auch bei höheren Temperaturen nicht aus dem zu stabilisierenden Polymer.

Beispiel 8

2-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2-oxazolin (0,0006 mol) und 4,4'-Thiobisbenzenthiole (0,0003 mol) wurden unter Argon für 1 h bei 160°C erhitzt. Der erhaltene Feststoff wurde in Ethanol (5 ml) dispergiert und filtriert. Das erhaltene Pulver (0,18 g) hatte einen m.p. = 251–255°C.

Die so erfindungsgemäß hergestellte erfindungsgemäße Verbindung schützt Polymere gegen thermooxidativen Abbau und entweicht auch bei höheren Temperaturen nicht aus dem zu stabilisierenden Polymer.

Beispiel 9

2-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2-oxazolin (0,0006 mol) und 3,3'-Thiobispropionsäure (0,0003 mol) wurden unter Argon für 1 h bei 190°C erhitzt. Der glasartige Feststoff ergab nach dem Umkristallisieren aus Ethanol (2 ml) weiße Kristalle (0,12 g) mit m.p. = 173–175°C.

Die so erfindungsgemäß hergestellte erfindungsgemäße Verbindung schützt Polymere gegen thermooxidativen Abbau und entweicht auch bei höheren Temperaturen nicht aus dem zu stabilisierenden Polymer.

Beispiel 10

2-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2-oxazolin (0.0006 mol) und 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzoesäure (0.0006 mol) wurden unter Argon für 1 h bei 190°C erhitzt. Der erhaltene Feststoff ergab nach dem Umkristallisieren aus Ethanol (2 ml) weiße Kristalle (0.25 g).

Die so erfindungsgemäß hergestellte erfindungsgemäße Verbindung schützt Polymere gegen thermooxidativen Abbau und entweicht auch bei höheren Temperaturen nicht aus dem zu stabilisierenden Polymer.

Beispiel 11

2-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2-oxazolin (0.0006 mol) und Sebazinsäure (0.0003 mol) wurden unter Argon für 1 h bei 190°C erhitzt. Der glasartige Feststoff ergab nach dem Umkristallisieren aus Ethanol (1 ml) weiße Kristalle (0.20 g) mit m.p. = 190–191°C.

Die so erfindungsgemäß hergestellte erfindungsgemäße Verbindung schützt Polymere gegen thermooxidativen Abbau und entweicht auch bei höheren Temperaturen nicht aus dem zu stabilisierenden Polymer.

Beispiel 12

2-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2-oxazolin (0.0006 mol) und Isophthalsäure (0.0003 mol) wurden unter Argon für 1 h bei 190°C erhitzt. Der erhaltene Feststoff ergab nach dem Umkristallisieren aus Ethanol (1 ml) weiße Kristalle (0.18 g) mit m.p. = 249–251°C.

Die so erfindungsgemäß hergestellte erfindungsgemäße Verbindung schützt Polymere gegen thermooxidativen Abbau und entweicht auch bei höheren Temperaturen nicht aus dem zu stabilisierenden Polymer.

Beispiel 13

2-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2-oxazolin (0.0006 mol) und Pyridin-2,6-dicarbonsäure (0.0003 mol) wurden unter Argon für 1 h bei 190°C erhitzt. Der glasartige Feststoff wurde aus Ethanol (1 ml) umkristallisiert.

Die so erfindungsgemäß hergestellte erfindungsgemäße Verbindung schützt Polymere gegen thermooxidativen Abbau und entweicht auch bei höheren Temperaturen nicht aus dem zu stabilisierenden Polymer.

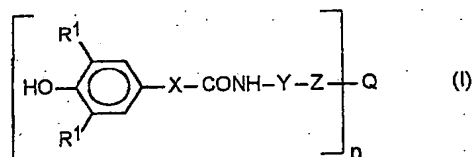
Beispiel 14

1-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2-(2-oxazolin-2-yl)ethane (0.0005 mol) und 3-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)propionsäure (0.0005 mol) wurden in Xylene (1 ml) gelöst und 3 min mit Argon gespült. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h bei 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt abgetrennt, mit Xylen gewaschen und im Vakuumofen getrocknet. Weiße Kristalle (0.20 g) mit einem m.p. = 153–155°C wurden erhalten.

Die so erfindungsgemäß hergestellte erfindungsgemäße Verbindung schützt Polymere gegen thermooxidativen Abbau und entweicht auch bei höheren Temperaturen nicht aus dem zu stabilisierenden Polymer.

Patentansprüche

1. Sterisch gehinderte Phenole mit höherem Molekulargewicht der allgemeinen Struktur nach Formel (I),



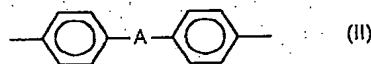
wobei R¹ und R² gleiche oder unterschiedliche monovalente Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

X eine einfache chemische Bindung oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen,

Y eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen,

Z eine -OOC-, -NH-, -S-, -O- oder -NHOC-Gruppe,

Q ein mono- oder polyvalentes Radikal, bestehend aus einer aliphatischen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder ein mono- oder polyvalentes Radikal, bestehend aus einer aliphatischen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und mindestens einem der Heteroatome S, O, P oder N, oder ein mono- oder polyvalentes nichtsubstituiertes oder substituiertes aromatisches Radikal, bestehend aus 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder ein mono- oder polyvalentes nichtsubstituiertes oder substituiertes heteroaromatisches Radikal, bestehend aus 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder ein mono- oder polyvalentes nichtsubstituiertes oder substituiertes Aralkylradikal, bestehend aus 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine Biarylverbindung der allgemeinen Formel (II).

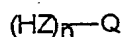
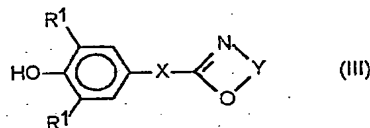


wobei A entweder eine chemische Bindung, eine Methylen-, Isopropyliden-, Isobutyliden-, -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -C(O)-, -OC(O)O- oder -C(O)O-Gruppe repräsentiert, und

n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

2. Sterisch gehinderte Phenole nach Anspruch 1, bei denen R¹ und R² tertiäre Butylgruppen sind und X eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 Kohlenstoffatomen ist.

3. Verfahren zur Herstellung von sterisch gehinderten Phenolen mit höherem Molekulargewicht nach Anspruch 1, bei dem eine Verbindung nach Formel (III),



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (IV) zur Reaktion gebracht wird wobei in der Verbindung nach Formel (III)

R¹ und R² gleiche oder unterschiedliche monovalente Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

X eine einfache chemische Bindung oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1

bis 2 Kohlenstoffatomen,

Y eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, und in der Verbindung (IV)

Z eine -OOC-, -NH-, -S-, -O- und -NHOC-Gruppe,

Q ist ein mono- oder polyvalentes Radikal, bestehend

aus einer aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten,

linearen oder verzweigten Kohlenstoffgruppe mit 1 bis

20 Kohlenstoffatomen, oder ein mono- oder polyvalentes

Radikal, bestehend aus einer aliphatisch gesättigten

oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Kohlen-

wasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und

mindestens eins der Heteroatome S, O, P oder N, oder

ein mono- oder polyvalentes nichtsubstituiertes oder

substituiertes aromatisches Radikal, bestehend aus 6

bis 20 Kohlenstoffatomen, oder ein mono- oder poly-

valentes nichtsubstituiertes oder substituiertes heteroä-

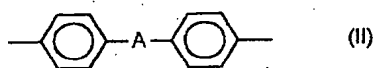
romatisches Radikal, bestehend aus 3 bis 20 Kohlen-

stoffatomen oder ein mono- oder polyvalentes nicht-

substituiertes oder substituiertes Arylradikal, beste-

hend aus 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Biarylver-

bindungen der allgemeinen Formel (II),



wobei A eine chemische Bindung, eine Methylen-, eine Isopropylen-, eine Isobutylen-, eine -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -C(O)-, -OC(O)O- oder -C(O)O-Gruppe repräsentiert, und

n eine gerade Zahl von 1 bis 4 ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die Reaktion zwischen den Verbindungen nach der Formel (III) und (IV) in Schmelze durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die Reaktionstemperatur in einem Temperaturbereich, der höher als der Schmelzpunkt von mindestens einer der reagierenden Komponenten ist, durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem die Reaktion bei Temperaturen zwischen 100 und 260°C, vorzugsweise zwischen 150 und 200°C durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die Reaktion in einer Zeit zwischen 1 min und 6 h, vorzugsweise zwischen 3 min und 1 h durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die Reaktion zwischen den Verbindungen nach der Formel (III) und (IV) in Lösung durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Reaktion unter inerter Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem die Reaktion in einem Temperaturbereich zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise zwischen 140 und 200°C durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Reaktion in einem oder mehreren hochsiedenden Lösungsmitteln durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die Reaktion in aromatischen und/oder aprotischen Lösungsmitteln, vorzugsweise in Toluol, Xylenen, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, halogenierten aromatischen Lösungsmitteln, durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Reaktion in einer Zeit zwischen 1 und 12 h, vorzugsweise zwischen 2 und 6 h, durchgeführt wird.